

532531

10/352051

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/043703 A1

(51)国際特許分類: B41M 5/00, B41J 2/01

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/014354

(22)国際出願日: 2003年11月12日 (12.11.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-328289
2002年11月12日 (12.11.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子1-4-1 Tokyo (JP).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木淳 (SUZUKI,Atsushi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 田中憲文 (TANAKA,Norifumi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 吉田正 (YOSHIDA,Tadashi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).

(74)代理人: 赤尾謙一郎, 外 (AKAO,Kenichiro et al.); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋3-3-4 京橋日英ビル4階 Tokyo (JP).

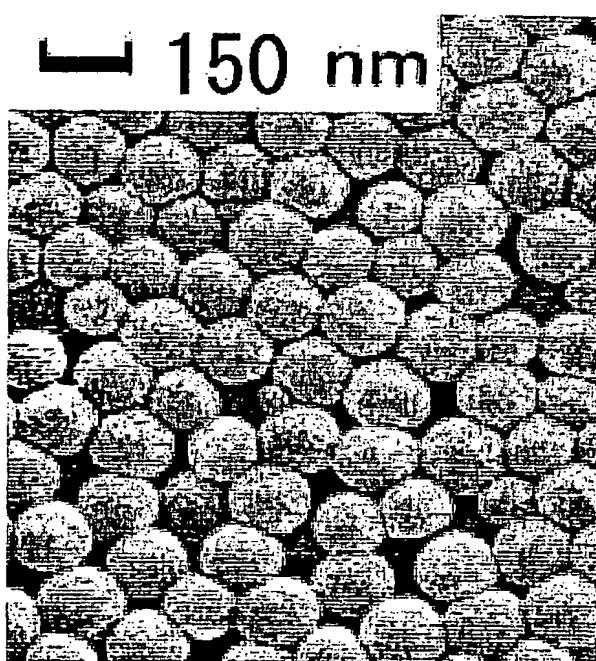
(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特

[続葉有]

(54) Title: INK-JET RECORDING MEDIUM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称: インクジェット記録媒体およびその製造方法



WO 2004/043703 A1

を形成している。

(57) Abstract: An ink-jet recording medium which comprises a substrate, an ink-receiving layer formed thereon containing fine inorganic particles having an average particle diameter of 10 to 500 nm as a major component, and a gloss layer formed on the ink-receiving layer by applying a polymer dispersion, wherein the polymer dispersion is a dispersion of fine particles of an uncrosslinked styrene/acrylic polymer obtained by copolymerizing as monomer ingredients at least a cationic monomer, (meth)acrylamide, styrene, and methyl methacrylate, and the fine polymer particles contained in the polymer dispersion constitute the gloss layer on the ink-receiving layer while retaining their particular shape.

(57) 要約: このインクジェット記録媒体は、支持体上に、平均粒子径 10 nm ~ 500 nm の無機微粒子を主成分とするインク受層と該インク受層上にポリマー分散物を塗工してなる光沢層とを有し、前記ポリマー分散物が、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、ステレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないステレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であると共に、該ポリマー分散物中のポリマー微粒子が粒子形状を保ったまま前記インク受層上に存在して前記光沢層

BEST AVAILABLE COPY



許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 指正書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

インクジェット記録媒体およびその製造方法

5 技術分野

本発明はインクジェット記録媒体に関し、特に、高い光沢性やインク吸収性を有すると共に、発色性や色再現性にも優れた、良好な画像品質を得られるインクジェット記録媒体に関する。

10 背景技術

インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易なことや印字騒音が少ないことなどから近年急速に普及してきた。この方式はノズルから記録媒体に向けてインクの微小液滴を高速で飛翔、付着させて画像や文字などの記録を行うものであり、インク中には多量の溶媒を含む。従って、記録媒体としては速やかにインクを吸収する必要がある。また、最近のコンピューターやデジタルカメラの普及により、銀塩写真に近い画像が求められるようになってきている。そこで、インクジェット記録用紙には高い発色性、解像度及び色再現性が必要となり、これに対応するため表面にインク受理層を設けたいわゆる塗工紙が開発されている。

高い発色性、解像度及び色再現性を持つ銀塩写真に近い画像をインクジェット記録方式で得るために、記録用紙に光沢を持たせることが従来から行われている。光沢のあるインクジェット記録用紙を得るための従来技術としては、例えば、インク受理層の上に粒子径が 300 nm 以下のコロイド粒子の層を設け、75 度鏡面光沢度が 25% 以上という光沢度を持たせたり、支持体上にコロイダルシリカと接着剤を含有するインク受理層を 2 層以上設ける方法、あるいはインク受理層を 2 層以上にして上層を光沢発現層にする方法等が開示されている（例えば、特開平 7-101142 号公報、特開平 9-183265 号公報、特開平 3-215080 号公報、特開平 3-256785 号公報、特開平 7-89220 号公報、特開平 7-117335 号公報参照）。本発明者らも、支持体、及び該支持体上に順次設けたインク吸収層及びコロイダルシリカ層とからなるインクジェット記

録用紙を既に提案した（特開2000-190626号公報）。

上記の如く、一般に光沢感を付与するためには、粒子径の小さな顔料である、シリカなどのコロイド粒子とバインダーを用いる手法が多く行われているが、球状のコロイド粒子を用いると造膜後の空隙が小さくなるのでインク吸収速度が小さくなるという欠点がある。また、コロイダルシリカは合成非晶質シリカとは異なって内部空隙を持たないので、コロイダルシリカをインク受理層に使用する場合には、必要とされるインク吸収容量を得るためにインク受理層を厚くする必要がある。しかしながら、インク受理層を厚くすると粉落ち現象が発生しやすくなる。そこでバインダーの配合量を増やして粉落ちを防止した場合には、特に表面でのインク吸収速度が遅くなつてブリード現象が発生し、高解像度の印字画像が得られないという欠点があった。

さらに、スーパーカレンダーやグロスカレンダー方式、すなわち圧力や温度をかけたロールに単純に通紙することにより、高光沢を付与する方法もある。しかしながらコロイダルシリカはもとより、一般にインク受理層に用いられる無機顔料には熱可塑性が無いため、上記のようにカレンダー処理を行つても無機顔料は変形しないから、所望する高光沢が得られないばかりか、塗工層の空隙が減少してインク吸収性が悪化するという欠点があった。

一方、インク吸収性、発色濃度、光沢に優れる記録シートを得ることを目的に、シート状支持体上に重量平均粒子径が1～1000nmであるカチオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有するインクジェット記録シートが知られている。しかし、この場合、カチオン性有機微粒子を含有する層はインク受理に関わる層であり、塗工量は20g/m²程度必要とする。また、光沢を付与するために、カチオン性有機微粒子のガラス転移温度とほぼ同じ温度でカレンダー処理を行うことを必要とする（特開2002-086905号公報）。このため、得られたインクジェット記録シートはいまだインク吸収は不十分であった。

さらに、光沢を付与する目的で、（メタ）アクリルアミドを含むアクリル・スチレン系ポリマー分散物を、インク透過性が生ずるように塗布したインクジェット記録用紙が知られている。この場合には前記ポリマー分散物が特に水溶性の（メタ）アクリルアミドを共重合しているので、特にインクの浸透性が良好となる。更に

、スチレン、アクリル系モノマーを主成分として共重合させているので、ガラス転移温度が室温に比べ十分に高い粒子となる上、特に重合時に反応性乳化剤を使用することにより、得られた共重合体の溶融温度以下でもポリマー粒子同士が点接着し、空隙を保った層となるので、空隙を利用してインクの浸透が図られる（特開2001-277704号公報）。しかしながら、上記ポリマー分散物を用いた場合には、記録画像の発色性及び色再現性に劣ると言う欠点があった。

上記したように、インクジェット記録媒体のインク吸収性と光沢性、さらには発色性や色再現性といった相反する特性の全てを良好にすることは、従来は極めて困難であった。

従って、本発明の第1の目的は、高い光沢性や良好なインク吸収性を有すると共に、発色性や色再現性にも優れた良好な画像品質を得られるインクジェット記録媒体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、高い光沢性や良好なインク吸収性を有すると共に、発色性や色再現性にも優れたインクジェット記録媒体の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、支持体上に平均粒子径10nm～500nmの無機微粒子を主成分とするインク受理層を設け、該インク受理層上に特殊なポリマー分散物を塗工することにより、高い光沢性、良好なインク吸収性、発色性、及び色再現性を有するインクジェット記録媒体を得ることが出来ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、支持体上に、平均粒子径10nm～500nmの無機微粒子を主成分とするインク受理層と該インク受理層上にポリマー分散物を塗工してなる光沢層とを有するインクジェット記録媒体であって、前記ポリマー分散物が、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、（メタ）アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であると共に、該ポリマー分散物中のポリマー微粒子が粒子形状を保ったまま前記インク受理層上に存在して前記光沢層を形

成していることを特徴とする。

前記ポリマーフィルム中のスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の平均粒子径が 100～200 nm であることが好ましい。又、前記無機微粒子が、前記インク受理層を形成する塗工液に分散した状態で一次粒子径 10～100 nm の球状コロイダルシリカが複数個凝集したコロイダルシリカを含有することが好ましい。

前記光沢層側表面の 75 度鏡面光沢度が 50 % 以上であることが好ましく、前記支持体と前記インク受理層の間に、合成シリカと親水性バインダーからなるアンダー層を設けてなることが好ましい。又、前記ポリマーフィルムが、単量体成分として、前記カチオン性単量体を 2～30 重量 % 含有することが好ましい。

10 本発明のインクジェット記録媒体の製造方法は、支持体上に、必要に応じて微粒子合成シリカと親水性バインダーとからなるアンダー層を設けた後、該アンダー層上に平均粒子径 10 nm～500 nm の無機微粒子を主成分とするインク受理層を設け、次いで、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であるポリマーフィルムを該インク受理層上に塗工・乾燥して光沢層を設けた後、該光沢層表面に 40 °C 以下で常温以上でソフトカレンダー処理あるいはマシンカレンダー処理を行うことを特徴とする。

又、本発明のインクジェット記録媒体の製造方法は、支持体上に、必要に応じて微粒子合成シリカと親水性バインダーとからなるアンダー層を設けた後、該アンダー層上に平均粒子径 10 nm～500 nm の無機微粒子を主成分とするインク受理層を設け、次いで、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であるポリマーフィルムを該インク受理層上に塗工・乾燥して光沢層を設けた後、カレンダー処理を行わないことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施形態に係る光沢層の一例を示す写真を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のインクジェット記録媒体の支持体は特に制限されるものではなく、木材纖維を主体とする紙、ポリエチレンなどのプラスチック類、又は木材纖維や合成纖維を主体とした不織布のようなシート状物質が挙げられる。紙の場合には、内添サイズ剤や填料を適宜添加することが出来る他、サイズプレスの有無等何等制限されるものではない。本発明においては、特にインク吸収性に優れた紙を使用することが望ましい。

本発明の支持体として使用される紙の原料となる木材パルプとしては LBKP、NBKP 等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP 等の機械パルプ、DIP 等の古紙パルプ等が含まれる。本発明においては、これらの木材パルプに、必要に応じて公知の填料やバインダー、サイズ剤、定着剤、歩留まり向上剤、紙力増強剤等の各種添加剤を 1 種以上混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機にて紙匹を形成した後、乾燥させることによって支持体となる紙を得ることができる。

本発明のインク受理層は、平均粒子径 10 nm から 500 nm の無機微粒子を主成分とする。平均粒子径がこの範囲であると、塗膜を形成した場合に粒子が密な状態で存在可能となり、インクジェット記録媒体の光沢が高くなる。より好ましい平均粒子径の範囲は 40 ~ 300 nm である。平均粒子径が可視光線の波長より小さい (300 nm 以下) であると、散乱が起こりにくくインク受理層の透明性が向上し、印字した際の発色性が向上する。

この様な微粒子としては、コロイダルシリカや合成シリカを機械的に粉碎して得られるシリカゾル、気相法シリカ等のシリカ微粒子やアルミナゾル、気相法アルミナ等のアルミナ微粒子を用いることができる。本発明においてはシリカ微粒子を使用することが好ましく、特にコロイダルシリカが好ましく用いられる。コロイダルシリカとは、湿式法で合成された一次粒子径が数 nm ~ 100 nm 程度の合成シリカであり、凝集して非球状の二次粒子となる場合も含まれる。また、球状のコロイダルシリカ粒子の表面にアクリル系高分子を結合させたコア/シェル構造の粒子を水性溶媒中に分散させた水性分散体もコロイダルシリカに含まれ

る。なお、これらの場合、それぞれ上記二次粒子径、コア／シェル構造の内径が無機微粒子の平均粒子径となる。

コロイダルシリカは、密に詰まることによって塗工層強度も高いものとなる。

また、インク受理層は2層以上の多層で構成することも出来る。また、必要に応5
じて、2種以上のコロイダルシリカを混合して使用することも可能である。なお
、通常、インク受理層は、無機微粒子が主成分で、その他の助剤を従成分として
いる。

また、コロイダルシリカ粒子は一次粒子の形状が球状であることからそれ自体
がある程度の造膜性を有し、その傾向は粒子径が小さいものほど顕著である。粒
10
子径の大きな球状コロイダルシリカを用いた場合には、造膜性を確保するために
バインダーが必要となり、コロイダルシリカ層のインク吸収速度がかえって小さ
くなる。一方粒子径の小さい球状コロイダルシリカは、造膜性は良いが、造膜後
の粒子間の空隙が小さくなるのでインク吸収速度は小さい。

本発明においては、インク受理層の無機微粒子として、インク受理層を形成す
15
るための塗工液中に二次粒子として存在するコロイダルシリカを用いることが好
ましい。この様なコロイダルシリカを用いると、インク定着性が向上する。この
理由は明確ではないが、光沢層に適度な空隙ができるからと考えられる。なお、
コロイダルシリカが二次粒子として存在するとは、インク受理層用塗工液に分散
20
した状態で、一次粒子径10～100nmの球状シリカの一次粒子が複数個凝集
したものをいう。この様なコロイダルシリカとしては、一次粒子が数個ないし十
数個鎖状に連結した鎖状コロイダルシリカ（日産化学工業株式会社社製スノーテ
ックスUPシリーズ、OUPシリーズ）や、一次粒子が数個ないし十数個ネック
レスのように環状に凝集したパールネックレス状コロイダルシリカ（日産化学工
業株式会社社製スノーテックスPSシリーズ）、ブドウの房状に連結した房状コロ
25
イダルシリカ（日産化学工業株式会社社製スノーテックスHSシリーズ）を挙げ
ることができる。

ここで、「房状」とは、二次粒子として凝集したコロイダルシリカの短手方向
(凝集体の最も長い方向と垂直な方向) から見ると、実質的に少なくとも2個の
球状コロイダルシリカが結合している部分があることをいう。又、「鎖状」とは

、長手方向に複数個のコロイダルシリカがつながるが、短手方向に1個のコロイダルシリカしかない状態である。また、「パールネックレス状」とは、鎖状のコロイダルシリカが環になった状態である。なお、分散した状態のコロイダルシリカを観察した場合に、凝集しない単体のコロイダルシリカが存在していてもよい
5 。

本発明において、凝集して二次粒子となっているコロイダルシリカをインク受
理層に使用すると、造膜時にコロイダルシリカ同士が適度に絡み合い、バインダ
ーを使用しなくてもシリカ粒子の脱落が抑制されるのみならず、特に大きなイン
ク吸収速度を必要とするフォトタイプインクジェットプリンターへ使用する際に
10 求められるような、適度な大きさの空隙を得ることができる。なお、コロイダル
シリカの平均一次粒子径や平均二次粒子径は、動的光散乱光度計を用いて測定す
ることができる。

前記インク受理層の表面には、光沢層が設けられる。本発明の光沢層（カチオ
ン性ポリマー分散物を含有する塗工液を塗工して設けられる層）は、主に記録用
15 紙に光沢を付与する役割を持ち、また、インク吸収層のインク吸収性を阻害しな
いことが求められため、薄く均一に設けられることが好ましい。このため、光沢
層の下のインク受理層に用いられる無機顔料の粒子径が大きいと、その顔料の凹
凸形状が光沢層に反映されることになり、光沢性が向上しない。従って、本発明
におけるインク受理層には、上記した粒子径の小さな（10 nm～500 nm）
20 無機微粒子を顔料として用いる。

本発明においてインク受理層にコロイダルシリカを用いる場合、もともとコロ
イダルシリカはそれ自体で造膜性を有しているため、必ずしもインク受理層中に
結着剤を必要としないが、必要に応じて結着剤を用いる。上記結着剤としては、
例えばポリビニルアルコール、カゼイン、ゼラチンなどの水溶性高分子、または
25 S B ラテックス、N B ラテックス、アクリル系ラテックス、酢酸ビニル系ラテッ
クス等の水分散性高分子を用いることが出来る。結着剤の配合部数は、コロイダ
ルシリカ100重量部に対し、0～10重量部であることが好ましく、特に0～
5重量部であることが好ましい。結着剤の配合部数が10重量部より多いと表面
強度は上昇するものの、インク吸収性や光沢度が低下する。

本発明のインク受理層には、更にカチオン性化合物を含有させることが好ましい。本発明で使用されるカチオン性化合物とは、水性染料インク中に含有される水溶性直接染料や水溶性酸性染料中のスルホン酸基、カルボキシル基等と不溶な塩を形成する2級アミン、3級アミンあるいは4級アンモニウム塩を含有するいわゆる染料定着剤である。カチオン性化合物は単独または2種以上を組み合わせて用いても良い。

本発明においては、インク受理層中に助剤として、更に、サイズ剤、界面活性剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイアス剤、
10 耐水化剤、保水剤などを適宜配合することもできる。

インク受理層の塗工量は、インク受理層のインク吸収容量及び実用に耐えられる程度のインク受理層と支持体の接着強度を基準に決定することができる。インク受理層1層あたりの乾燥塗工量は1～12g/m²であることが好ましく、より好ましくは2～10g/m²である。1層あたりの乾燥塗工量が1g/m²未満であると、塗工面の均一性が不十分となる。一方、1層あたりの乾燥塗工量が12g/m²を超えると、粉落ちが発生する上乾燥後の塗工層にひび割れが多くなり、印字の際にインクがひび割れの溝に沿って表面を流れる現象が発生し、画像が乱れるので好ましくない。

本発明においては、支持体上に設けられるインク受理層の層構成及び各層の成分構成については、特に限定されるものではない。すなわち、インク受理層を支持体の片面あるいは両面に複数回インク受理層用塗工液を塗工し、インク受理層を2層以上設けてもよい。この場合、それぞれのインク受理層は上記した乾燥塗工量となるよう設けられる。なお、同一成分の塗工液を複数回塗工した場合、みかけ上インク受理層は1層となることもある。また、本発明において、支持体の片面にインク受理層を設けた場合、その反対側の面にカール矯正あるいは搬送性改良等の目的で塗工層を設けることも可能である。

本発明においては、インクジェット記録媒体のインク吸収性や画質の向上のために、インク受理層と支持体の間に、更にアンダー層を設けることが好ましい。アンダー層に用いる顔料としては合成シリカ、アルミナやアルミナ水和物（アル

ミナゾル、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等)、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機顔料はもとより、スチレン系プラスチック5 ピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、尿素樹脂等の有機白色顔料等も使用することが出来る。これらの中では平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下の微粒合成シリカが最も好ましい。また、アンダー層の結着剤としては、前記したインク受理層の場合と同様のものが好ましく用いられる。

アンダー層の塗工量は、目的に応じて適宜決定することができるが、本発明においては、乾燥塗工量が $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましい。乾燥塗工量が 5 g/m^2 に満たないと、アンダー層である塗工層が支持体表面を完全に覆うことが難しいので、塗工層によるインクの吸収ムラが発生し、印字性能に悪影響が生じる。また、乾燥塗工量が 30 g/m^2 を超えると、インク受理層と支持体間の接着強度が実用に耐えられないレベルとなり、粉落ちと呼ばれる、支持15 体からの塗工層の剥離等が発生し、重大な問題が生じる。

本発明においては、インクジェット記録媒体の光沢性及び発色性を更に向上させるために、インク受理層の上に、カチオン性ポリマーの分散物を、インク透過性を有するように塗工して光沢層を設ける。上記カチオン性ポリマーの分散物とは、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、20 スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させた、架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物である。その製造方法の概略は以下の通りである。

単量体の種類と好ましい重量割合は、(メタ)アクリルアミド $2 \sim 20$ 重量%、ステレン $20 \sim 60$ 重量%、メチルメタクリレート $20 \sim 60$ 重量%、カチオン25 性単量体 $2 \sim 30$ 重量%、その他のエチレン性単量体 $0 \sim 20$ %で、これらの範囲で全体が 100 %になるように調整する。但し、上記に示す割合は、各化合物の仕込み量の範囲を表したものである。ここで用いるカチオン性の単量体としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート

、N,N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどの第三級アミンを有するカチオン性ビニル単量体が挙げられ、さらに、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルジエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩を有する単量体などが挙げられる。

その他のエチレン性単量体としては、(メタ)アクリル酸エチルなどの低級エステル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸などカルボキシル基含有単量体、スチレンスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体などがある

本発明におけるカチオン性ポリマー分散物の合成は、カチオン性若しくはノニオン性の乳化剤水溶液中に、(メタ)アクリルアミド、及び上述したカチオン性単量体と、チオグリコール酸などの連鎖移動剤を混合溶解し、この水溶液中にスチレン、メチルメタクリレート、他のエチレン性単量体の混合物を滴下もしくは混合し、加温攪拌しながらカチオン系重合開始剤を添加して重合させ、重合反応終了後に中和して行う。重合温度も含めた、種々の反応条件を適宜選択することにより、平均粒子径が100～200nm程度のポリマー粒子が分散したポリマー分散物が得られる。前記範囲の組成で重合して得られたポリマー粒子は、常温で非造膜性ポリマー粒子であり、かつ架橋していない。従って通常の乾燥工程で使用される以上の温度や無理な摩擦熱を掛けることなく乾燥又は処理すれば、親水性やカチオン性の官能基を粒子表面に有すると共に、ポリマー粒子間に空隙を維持した、インク透過性を有する光沢層を形成することができる。なお、ポリマー粒子の平均粒子径はコロイダルシリカと同様、動的光散乱光度計を用いて測定することができる。

ここで「ポリマー分散物中のポリマー微粒子が粒子形状を保ったまま」とは、造膜後の光沢層の表面を観察した場合に、各ポリマー粒子の形状がポリマー分散物に分散した状態のポリマー微粒子形状を損なわず、隣接する他のポリマー粒子との融着によってポリマー粒子間の境界部分が消失しないことをいう。このよう 5 にすると、隣接するポリマー粒子が表面同士で接触し、あるいは表面の一部で点接着して結合するが、両者が融着して境界が消失することはないので、粒子間の境界部分に微小な空隙が存在してインク吸収性が良好になると考えられる。一方 10 、「ポリマー微粒子が粒子形状を保たない」場合とは、例えば、ポリマー粒子が隣接する他のポリマー粒子と融着し、両者の境界部がほぼ一体化して境界が不明瞭になる場合が挙げられる。このような場合、造膜後の光沢層の表面を観察すると、例えば、各粒子が溶け合って境界が消失した一様な面となる。

図1は、表面からみたときの本発明の光沢層の一例を示す写真を示した図である。この図において、図の左上領域では、もともと球状のポリマー微粒子が略六角形（密に充填される形状）に変形し、隣接粒子とわずかな隙間を介して接触しているが、この場合でも粒子間の境界が融着して消失することはない。一方、図の下領域では、ポリマー微粒子がほぼ分散時の球状を保ち、隣接粒子と点接触している。この場合、粒子間の境界の空隙はやや大きくなっている。この場合も粒子間の境界が明瞭に見られる。

本発明におけるカチオン性ポリマー分散物の合成では、炭素-炭素二重結合を 20 1分子内に2個以上有する単量体、すなわち架橋性を有する単量体や乳化剤は使用せず、架橋していないポリマー粒子を得る。ポリマー粒子を架橋させると、ポリマー粒子の、特に表層部分が硬くなり、塗工乾燥時のレベリングが起こりにくくなる。そのため塗工層表面の平滑性は低くなり、高い光沢発現効果は殆ど得られず、所望する高光沢を有するインクジェット記録媒体を得ることは困難となる 25 。また、ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、ポリマー中に含まれる各単量体のホモポリマーのガラス転移温度（ $T_{g,n}$ ： $F \circ x$ の式において単位は絶対温度K）及び各単量体の重量分率（ w_n ）を用いて、下記の $F \circ x$ の式により求められる。

$$1/T_g = w_1/T_{g,1} + w_2/T_{g,2} + \cdots + w_n/T_{g,n}$$

上記カチオン性ポリマーの分散物を用いて、インク吸収性に優れたインクジェット記録媒体を製造する本発明においては、前記支持体上に必要に応じてアンダー層を設け、その上にインク受理層としてコロイダルシリカを塗工、乾燥した下塗り紙を調製し、次いで上記カチオン性ポリマーの分散物、及び必要に応じて上記カチオン性ポリマーを結合するための親水性バインダーを0～10重量%混合した液を前記下塗り紙の表面に塗工し、光沢層を設ける。

本発明における光沢層は薄く均一に塗工することが好ましく、片面当りの塗布量が固形分換算で0.3～3.0g/m²程度となるように塗工、乾燥される。均一に塗工した場合には、塗工量が少なくとも光沢度は向上するが、0.3g/m²未満では均一なポリマー微粒子層が形成できない恐れがあり、逆に、塗工量が多すぎると、前記したポリマー微粒子間の空隙を維持することが出来ないのでインク吸収性が悪化する。

アンダー層、インク受理層又は光沢層を支持体表面やインク受理層表面に設けるために、本発明においては、一般的な塗工装置である各種ブレードコーティング装置、ロールコーティング装置、エアナイフコーティング装置、バーコーティング装置、ゲートロールコーティング装置、カーテンコーティング装置、ショートドゥエルコーティング装置、グラビアコーティング装置、フレキソグラビアコーティング装置、サイズプレス等の各種装置をオンマシン又はオフマシンで使用することができる。

本発明においては、各層を塗工する前または塗工した後に、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置で表面処理することも可能であり、それにより一層光沢度は向上する。しかし、カレンダー処理に当たっては、特に光沢層については、ポリマー微粒子を溶融して皮膜化させることのない（つまり、粒子間の隙間が消失しないように）圧力や温度を選択することが重要となる。本発明においては、光沢層表面に40℃以下でかつ常温以上のカレンダー処理を行うことが好ましい。従って、カレンダー処理時の温度を特に管理しなければ、その周囲の温度（常温）となるし、40℃以下でかつ常温以上の所定温度に管理してもよい。なお、カレンダー処理を行うと、インクジェット記録媒体のインク吸収性が劣る傾向になること、及び、本発明のインクジェット記録媒体においては、インク受理層上にカチオン性ポリマーの分散物を塗工・乾

燥した時点で高い光沢性を有するのでカレンダー処理は必要ではなく、むしろカレンダー処理を行わない方がインク吸収性の優れたインクジェット記録媒体を得ることができるため、好ましい。

本発明により、高い光沢性と良好なインク吸収性を有すると共に、発色性及び色再現性にも優れた良好な画像品質を有するインクジェット記録媒体が得られる理由は定かではないが、以下のように推定される。すなわち、ステレン及びメチルメタクリレートを主成分として共重合させることによってポリマーのガラス転移温度が室温に比べて十分に高くなるので、塗工層を乾燥した時点では、共重合体ポリマーは粒子形状を維持したままインク受理層上に存在し、該粒子同士が点接着して空隙を有する層構造となるため、その空隙からインクの浸透が図られると推定される。更に、高い比率でステレン単量体を共重合させることにより、より大きな光沢向上効果が得られる。また、水溶性の(メタ)アクリルアミドを共重合させているので、粒子表面に親水性官能基が存在し、インク媒体の該粒子間への浸透が速やかに行われることとなる。更に、前記三級アミン若しくは四級アンモニウム塩を有するカチオン性単量体を共重合させ、しかも重合時にカチオン性若しくはノニオン性の乳化剤、及びカチオン系重合開始剤を使用することにより、粒子表面に多数のカチオン性官能基を有するポリマー分散物が合成できる。これによって、アニオン性の染料分子のみを該粒子とインク受理層の境界付近に効率良く定着させることができ、発色性及び色再現性に優れた画像が得られると推定される。

一方、コロイダルシリカの粒子径は非常に小さいため、インク受理層表面は非常に平滑なものとなる。さらに該インク受理層上に塗布されたカチオン性ポリマー粒子の平均粒子径は100～200nm程度と極めて小さいので、可視光の低波長領域の光を殆ど散乱させることができない。これにより、光の乱反射が抑止され、高い光沢性を有するインクジェット記録媒体を得ることができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。また、実施例において示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

<カチオン性ポリマー微粒子の分散物：合成例1>

攪拌機、滴下槽及び温度計を具備した反応容器に、水310部と30%オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオンAB：日本油脂（株）製の商品名、カチオン性乳化剤（反応には寄与しないもの））9部、50%アクリルアミド水溶液32部、チオグリコール酸1部、80%メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド14部、スチレン86部、及びメチルメタクリレート46部を仕込んで混合し、窒素ガスを吹き込みながら昇温し60℃とした。次いで、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド（V-50：和光純薬（株）製の商品名）水溶液12部を加えて重合を開始した。

10 発熱重合し、85℃に1時間保った後、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液2部を加えて80℃で2時間保ち重合を終了した。水で希釈し、固体分濃度28%で粘度10mPa・s、平均粒子径140nm、ガラス転移温度103℃のカチオン性ポリマー微粒子の分散物を得た。

<カチオン性ポリマー微粒子分散物：合成例2>

15 攪拌機、温度計を具備した反応容器に水330部と酢酸6.5部、30%セチルトリメチルアンモニウムクロライド（コータミン60W：花王（株）製の商品名、カチオン性乳化剤）6.4部、50%アクリルアミド水溶液16部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート16部、チオグリコール酸1部、スチレン64部、メチルメタクリレート61部、n-ブチルアクリレート11部を仕込み混合し、窒素ガスを吹き込みながら昇温し60℃とした中に6%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド（V-50：和光純薬（株）製の商品名）水溶液4.2部を加えて重合を開始した。発熱重合で85℃に1時間保った後、3%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液3.7部を加えて80℃で1時間攪拌した。その後冷却して水で希釈し、固体分濃度30%で粘度160mPa・s、平均粒子径140nm、ガラス転移温度77℃のカチオン性ポリマー微粒子の分散物を得た。

20 25

<カチオン性ポリマー微粒子分散物：合成例3>

攪拌機、滴下槽及び温度計を具備した反応容器に、水300部と酢酸0.5部、30%セチルトリメチルアンモニウムクロライド（コータミン60W：花王（株）

5) 製の商品名、カチオン性乳化剤) 9部、50%アクリルアミド水溶液16部、チオグリコール酸1部、及び80%メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド20部を仕込んで混合し、窒素ガスを吹き込みながら昇温し80°Cとした中に、ステレン78部、及びメチルメタクリレート42部、nブチ10 ルアクリレート16部の混合物136部を2時間かけて滴下仕込みした。同時に、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド(V-50:和光純薬(株) 製の商品名)水溶液16部を加えて滴下仕込みした。その後、85°Cに2時間保った後、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液2部を加えて80°Cで2時間保ち重合を終了した。水で希釈し、固体分濃度33%で粘度18mPa·s、平均粒子径120nm、ガラス転移温度75°Cのカチオン性ポリマー微粒子の分散物を得た。

＜カチオン性ポリマー微粒子分散物：合成例4＞

15 搅拌機、滴下槽及び温度計を具備した反応容器に、水310部と30%ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオンBB:日本油脂(株) 製の商品名、カチオン性乳化剤)6.4部、50%アクリルアミド水溶液25.6部、チオグリセロール0.7部、60%メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド40部、ステレン55部、及びメチルメタクリレート68部を仕込んで混合し、窒素ガスを吹き込みながら昇温し60°Cとした中に、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド(V-50:和光純薬(株) 製の商品名)水溶液12部を加えて重合を開始した。発熱重合し、85°Cに1時間保った後、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液2部を加えて80°Cで2時間保ち重合を終了した。水で希釈し、固体分濃度26%で粘度22mPa·s、平均粒子径150nm、ガラス転移温度98°Cのカチオン性ポリマー微粒子の分散物を得た。

25 ＜ポリマー微粒子の分散物：比較合成例1＞

搅拌機、滴下槽及び温度計を具備した反応容器に、水300部、アニオン性の反応性乳化剤としてアリルノニルフェノールポリオキシエチレンオキシド(EO付加10モル)付加硫酸エステルアンモニウム(アクアロンHS-10:第一工業製薬(株) 製の商品名)9部、50%アクリルアミド水溶液25部、水溶性連

鎖移動剤としてチオグリコール酸 1 部を混合した。窒素ガスを吹き込みながら 7 5 °C に昇温して、ステレン 140 部、メタクリル酸メチル 86 部、アクリル酸エチル 10 部、アクリル酸 1 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。同時に、2% 過硫酸アンモニウム水溶液 25 部を 2 時間 15 分かけて滴下した。次いで、85 °C 5 で 2 時間保持して重合を終了させ、アンモニア水を加えて pH 8.0 に中和し、 固形分濃度 38%、粘度 110 mPa · s、平均粒子径 82 nm、ガラス転移温度 97 °C のアニオン性ポリマー微粒子の分散物を得た。

<カチオン性ポリマー微粒子の分散物：比較合成例 2>

攪拌機、滴下槽及び温度計を具備した反応容器に、水 310 部と 30% ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオン BB：日本油脂（株）製の商品名、カチオン性乳化剤）6.4 部、50% アクリルアミド水溶液 25.6 部、チオグリセロール 0.7 部、60% メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド 40 部、ステレン 55 部、ジビニルベンゼン（架橋性を有する単量体）10 部及びメチルメタクリレート 68 部を仕込んで混合し、窒素ガスを吹き込みながら昇温し 60 °C とした中に、4% の 2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド（V-50：和光純薬（株）製の商品名）水溶液 12 部を加えて重合を開始した。発熱重合し、85 °C に 1 時間保った後、4% の 2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液 2 部を加えて 80 °C で 2 時間保ち重合を終了した。水で希釈し、固体分濃度 29% で粘度 15 mPa · s、平均粒子径 130 nm、ガラス転移温度 98 °C のカチオン性ポリマー微粒子の分散物を得た。

実施例 1.

支持体

広葉樹漂白クラフトパルプ 100% を叩解して濾水度を 350 ml に調整した 25 パルプに、炭酸カルシウム 15 部、カチオン化澱粉 1 部、アニオン化ポリアクリルアミド 0.3 部、及びアルキルケテンダイマー 0.5 部を添加し、長網抄紙機で抄造乾燥した後マシンカレンダー処理を行い、坪量 157 g/m² の支持体を製造した。

アンダー層

合成非晶質シリカ（ファインシールX-37B：トクヤマ（株）製の商品名）100部、ポリビニルアルコール（PVA-117：クラレ（株）製の商品名）40部、スチレンブタジエンラテックス（LX438C：日本ゼオン（株）製の商品名）5部、サイズ剤（ポリマロン360：荒川化学工業（株）製の商品名）5部、及び染料定着剤（PAS-H-10L：日東紡績（株）製の商品名）5部に希釈水を加え攪拌して、固形分濃度20%の塗料を得た。この塗料を、バーブレードコーティングを用いて前記支持体上に塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、アンダー層を塗工層として有する塗工紙を得た。

インク受理層

上記のようにして製造したアンダー層用塗料を塗工した支持体に、平均一次粒子径15nm、平均二次粒子径70nmで、2次粒子の形状が鎖状であるコロイダルシリカ（スノーテックスUP：日産化学工業（株）製の商品名）100部、染料定着剤（PF700：昭和高分子（株）製の商品名）6部を混合してなる固形分濃度16%の塗料を、バーブレードコーティングを用いて塗工量が 5 g/m^2 となるように塗工した。

光沢層

前記合成例1で調製したカチオン性ポリマー分散物を固形分換算で100部、及びポリビニルアルコール（PVA-217：クラレ（株）製の商品名）2部を添加してなる固形分10%の塗工液を、バーブレードコーティングを用い、前記インク受理層が形成された支持体上に塗工量が 1.0 g/m^2 となるよう塗工乾燥し、実施例1のインクジェット記録媒体を得た。

実施例2.

支持体

実施例1と全く同様にして、支持体を製造した。

アンダー紙

実施例1と全く同様にして、アンダー層を塗工層として有する塗工紙を得た。

インク受理層

実施例1で使用したコロイダルシリカの代わりに、平均一次粒子径40nm、平均二次粒子径150nmで、2次粒子の形状がパールネットレス状（鎖状のも

のが環形になったもの)であるコロイダルシリカ(スノーテックス PS-L: 日産化学工業(株)製の商品名)を使用した他は、実施例1と全く同様にしてインク受理層を形成した。

光沢層

5 実施例1で使用したカチオン性ポリマー分散物の代わりに前記合成例2で調製したカチオン性ポリマー分散物を使用した他は、実施例1と全く同様にして実施例2のインクジェット記録媒体を得た。

実施例3.

支持体

10 実施例1と全く同様にして、支持体を製造した。

インク受理層

塗工量を10g/m²としたこと以外は、実施例1と全く同様にしてインク受理層を形成した。なお、アンダー層は設けなかった。

光沢層

15 実施例1と全く同様にして光沢層を塗工し、実施例3のインクジェット記録媒体を得た。

実施例4.

実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、気温30℃の室内でソフトニップカレンダーマシンにより、線圧980.7N/cmでカレンダー処理を行い、実施例4のインクジェット記録媒体を得た。このとき、光沢層に接するカレンダーロールの表面温度は35℃であった。

実施例5.

実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、ソフトニップカレンダーマシンにより、線圧980.7N/cmでカレンダー処理を行い、実施例4のインクジェット記録媒体を得た。このとき、光沢層に接するカレンダーロール自体を加熱し、表面温度は45℃とした。

実施例6.

支持体

実施例1と全く同様にして、支持体を製造した。

アンダー紙

合成非晶質シリカ（ニップジエルAY-601：日本シリカ（株）製の商品名）100部、ポリビニルアルコール（PVA-117：クラレ（株）製の商品名）20部、エチレン酢酸ビニル（BE7000：中央理化工業（株）製の商品名）5部、合成シリカ（SS335：日本PMC（株）製の商品名）15部、サイズ剤（ユニセンスCP-103：センカ（株）製の商品名）2部、染料定着剤（ユニセンスCP-103：センカ（株）製の商品名）5部に希釀水を加え混合、攪拌して、固形分濃度20%の塗料を得た。この塗料を、バーブレードコーティングを用いて前記支持体上に塗工量が12g/m²となるように塗工し、アンダー層を塗工層として有する塗工紙を得た。

10 インク受理層

実施例1で使用したコロイダルシリカの代わりに、平均一次粒子径30nm、平均二次粒子径280nmで、2次粒子の形状が房状であるコロイダルシリカ（スノーテックス HS-M-20：日産化学工業（株）製の商品名）を使用したことの他は、実施例1と全く同様にしてインク受理層を形成した。

15 光沢層

実施例1で使用したカチオン性ポリマー分散物の代わりに前記合成例3で調製したカチオン性ポリマー分散物を使用し、光沢層の塗工量を2.0g/m²とした以外は、実施例1と全く同様にして実施例6のインクジェット記録媒体を得た。

20 実施例7.

支持体

広葉樹漂白クラフトパルプ100%を叩解して濾水度を400mlに調整したパルプに、タルク10部、硫酸アルミニウム1.0部、合成サイズ剤0.1部及び歩留まり向上剤0.3部を添加し、公知の長網抄紙機で抄造乾燥した後、サイズプレスによって片面当たりの乾燥塗工量が1.5g/m²となるように酸化濾粉を塗工し、乾燥後マシンカレンダー処理を行い、坪量100g/m²の支持体を製造した。

アンダー紙

合成非晶質シリカ（サイロジエットP-409：グレース（株）製の商品名）

100部、ポリビニルアルコール（PVA-117：クラレ（株）製の商品名）
30部、スチレンブタジエンラテックス（LX438C：日本ゼオン（株）製の商品名）5部、エチレン酢酸ビニル（BE7000：中央理化工業（株）製の商品名）5部、サイズ剤（ポリマロン360：荒川化学工業（株）製の商品名）2部、染料定着剤（ポリフィックス700：昭和高分子（株）製の商品名）8部に希釈水を加え混合、攪拌して、固体分濃度20%の塗料を得た。この塗料を、バーブレードコーティング用いて前記支持体上に塗工量が12g/m²となるように塗工し、アンダー層を塗工層として有する塗工紙を得た。

インク受理層

10 上記のようにして製造したアンダー層用塗料を塗工した支持体に、実施例1で使用したコロイダルシリカの代わりに、平均一次粒子径50nmの球状コロイダルシリカにアクリルエマルジョンで被覆したコアーシェル型の無機・有機ハイブリッドエマルジョン（#85：水谷ペイント（株）製の商品名）を使用し、染料定着剤（エポミンP1000：日本触媒（株）製の商品名）6部を混合してなる固体分濃度16%の塗料を、バーブレードコーティング用いて塗工量が3g/m²となるように塗工した。

光沢層

実施例1で使用したカチオン性ポリマー分散物の代わりに、前記合成例4で調製したカチオン性ポリマー分散物を使用したことの他は、実施例1と全く同様にして光沢層を形成し、実施例7のインクジェット記録媒体を得た。

<比較例1>

光沢層として、実施例1で用いたカチオン性ポリマー分散物の代わりに、前記比較合成例1で調製したアニオン性ポリマー分散物を使用したことの他は、実施例1と全く同様にして比較例1のインクジェット記録媒体を得た。

<比較例2>

光沢層として、実施例1で用いたカチオン性ポリマー分散物の代わりに、カチオン性アクリル樹脂エマルジョン（NM-11：三井化学（株）製の商品名）（平均粒子径125nm、ガラス転移温度-20度、単量体としてスチレンは含有されない）を使用したことの他は、実施例1と全く同様にして比較例2のインクジ

エット記録媒体を得た。

＜比較例 3＞

支持体及びアンダー紙

実施例 1 で用いたのと同一の支持体上に、実施例と全く同様にしてアンダー層

5 を形成し、アンダー紙を得た。

インク受理層

実施例 1 で用いたアンダー層用塗料をインク受理層用の塗工液とし、バーブレードコーティングを用いて乾燥塗工量が $5 \text{ g} / \text{m}^2$ となるようにインク受理層を形成した。なお、アンダー層用塗料中の合成非晶質シリカ（ファインシールX-37

10 B：トクヤマ（株）製の商品名）は、粒子径が 3700 nm ($3.7 \mu\text{m}$) である。

光沢層

上記インク受理層上に、実施例 1 と全く同様にして光沢層を塗工し、比較例 3 のインクジェット記録媒体を得た。

15 15 <比較例 4>

実施例 1 と全く同様にしてインクジェット記録媒体を製造し、ソフトニップカレンダーマシンにより、線圧 $980.7 \text{ N} / \text{cm}$ でカレンダー処理を行い、比較例 4 のインクジェット記録媒体を得た。このとき、光沢層に接するカレンダーロールを加熱し、その表面温度は 80°C となるように調整した。得られたインクジェット記録媒体の光沢層表面を反射型電子顕微鏡で観察した結果、光沢層は一様な面からなる樹脂層となっており層に空隙はなく、粒子形状を保ったままのポリマー微粒子を観察することはできなかった。

15 <比較例 5>

光沢層として、実施例 1 で用いたカチオン性ポリマー分散物の代わりに、前記比較合成例 2 で調製したカチオン性ポリマー分散物を使用したことの他は、実施例 1 と全く同様にして比較例 5 のインクジェット記録媒体を得た。

15 <評価方法>

上記実施例 1～7 及び比較例 1～5 で得られた記録媒体の評価を、以下に示す方法により行った。各項目において、△以上の評価であれば実用に供することが

できる。

またインクジェット印字評価については、インクジェットプリンターとしてセイコーエプソン社製のPM-9000Cを用いて、「半光沢フォト紙・きれい」モードで印字を行った。

5 <白紙光沢度>

塗工表面の75°鏡面光沢度をJIS-P-8142に準拠して、村上色彩技術研究所製鏡面光沢度計(GM-26 for 75°)により測定した。

○：75°鏡面光沢度が60%以上である。

△：75°鏡面光沢度が50%以上60%未満である。

10 ×：75°鏡面光沢度が50%未満である。

<発色性>

表計算ソフト「エクセル」で作製したブラック、シアン、マゼンダ、イエローのベタ画像を印字した。印字後のサンプルを恒温恒湿室にて24時間放置した後、マクベス濃度計(RD915、Macbeth社製)を用いて各色の印字濃度15を測定し、得られた測定値の合計により評価した。

○：4色合計が7.5以上である。

△：4色合計が7.0以上7.5未満である。

×：4色合計が7.0未満である。

<インク吸収>

20 レッドとグリーン、及びブルーとイエローの各ベタ画像をそれぞれ隣り合わせにして印字して、その境界部の滲み具合を総合評価した。

○：境界部が鮮明でかつ滲みが認められない。

△：境界部がやや不鮮明だが滲みは認められない。

×：境界部が不鮮明で滲みが認められる。

25 <色再現性>

シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラック各色のベタ印字部を、分光色差計(NF999、日本電色工業(株)製)を用いてD65光源、10度視野で測定し、L*a*b*値を求めた。各色(6色)についてa*値をx軸上に、b*値をy軸上にプロットし、各6色の点を頂点とする六角形の面積(

Gamut 面積) を測定し、この値により評価した。なお、通常、レッドは x - y 軸上の第 1 象限に、イエローは y 軸上 ($y > 0$) に、グリーンは第 2 象限に、シアンは第 3 象限に、ブルーは y 軸上 ($y < 0$) に、マゼンタは第 4 象限に位置する。

5 ○ : Gamut 面積が 11000 以上である。

△ : Gamut 面積が 9000 以上 11000 未満である。

× : Gamut 面積が 9000 未満である。

評価の結果は表 1 に示した通りである。表中の○又は△の評価であれば実用上問題ないが、×の評価では実用上問題がある。なお、表中の「シリカの平均粒子径」は、凝集して二次粒子となっている場合は二次粒子径を値とし、一次粒子 (コア／シェル構造) のまま凝集しない場合は一次粒子径を値とした。

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
アクリル 層	種類	X37B	X37B	-	X37B	X37B	P409	X37B	X37B	X37B	X37B	X37B	X37B
	粒径(μm)	3.7	3.7	-	3.7	3.7	6.0	9.0	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
	塗工量(g/m ²)	12	12	-	12	12	12	12	12	17	12	12	12
イソブチ 受理層	種類	UP	PS-L	UP	UP	UP	HS-M-20	#85	UP	UP	X37B	UP	UP
	形状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状	房状	球状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状	鎖状
光沢層	シガーラー の平均粒子径 (nm)	70	150	70	70	70	280	50	70	70	3700	70	70
配合割合	塗工量(g/m ²)	5	5	10	5	5	5	3	5	5	5	5	5
	ポリマー粒子の 平均粒径(nm)	140	140	140	140	140	120	150	82	125	140	140	130
配合割合	ガチオソ性 単量体の種類	合成例1	合成例2	合成例1	合成例1	合成例1	合成例3	合成例4	比較 合成例1	NM-11	合成例1	合成例1	比較 合成例2
	ガチオソ性单量体	6.9	9.8	6.9	6.9	6.9	9.7	14.7	0	6.9	6.9	6.9	13.9
	(メタ)アクリルアミド	9.8	4.9	9.8	9.8	9.8	4.9	7.9	4.8	スチレン 含まれず	9.8	9.8	7.4
	スチレン	52.6	39.2	52.6	52.6	52.6	47.4	33.7	53.8	52.6	52.6	52.6	31.8
	メチルメタクリレート	28.1	37.4	28.1	28.1	28.1	25.5	41.7	33.1	28.1	28.1	28.1	39.3
評価	塗工量(g/m ²)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
	種類	なし	なし	なし	ソフトニップル カレジダーニング	なし	なし	なし	なし	なし	ソフトニップル カレジダーニング	なし	なし
	処理温度(°C)	-	-	-	30	45	-	-	-	-	80	-	-
	白紙光沢度	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○
	発色性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×
	インク吸収性	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	×
	色再現性	○	○	○	○	△	○	△	○	△	○	○	×

表1から明らかなように、各実施例のインクジェット記録媒体は、高い光沢性と良好なインク吸収性を有すると同時に、発色性及び色再現性が特に優れている。

一方、アニオン性のポリマー微粒子分散物を光沢層に用いた比較例1の場合、
5 白紙光沢度とインク吸収性は良好であるが、特に色再現性に劣っていることが分
かる。

また、スチレンを含有しないポリマー微粒子分散物を光沢層に用いた比較例2
や、高温のカレンダー処理を行った比較例4においては、白紙光沢度は比較的良
好であるものの、光沢層乾燥時やカレンダー処理時に、熱で光沢層のポリマー同
10 士が溶融・皮膜化したために粒子間空隙が殆どなく、特にインク吸収性が劣る結
果となった。

更に、コロイダルシリカでなく、粒径の大きな合成非晶質シリカを主成分とする
インク受理層を設けた比較例3の場合には、白紙光沢度はかなり低く、さらに
発色性、色再現性も劣る。このことから、平均粒子径が500nm以上の無機微
15 粒子をインク受理層に用いた場合は、光沢層表面に明瞭な凹凸が存在し高光沢の
インクジェット記録媒体は得られないことが分かる。

また、架橋したポリマー微粒子を光沢層に用いた比較例5においては、光沢性
以外の評価は全て目標とする品質を得ることができなかった。この理由は明確で
ないが、ポリマー微粒子の表面物性が、架橋により変化することによると考えら
20 れる。

以上の結果は、本発明により得られたインクジェット記録媒体が、高い光沢性
や良好なインク吸収性を有するだけでなく発色性及び色再現性にも優れた良好な
画像品質を得られるものであることを実証するものである。

本発明により、高い光沢性と良好なインク吸収性を有すると共に、発色性及び
25 色再現性にも優れた良好な画像品質を有するインクジェット記録媒体が得られる

請 求 の 範 囲

1. 支持体上に、平均粒子径 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の無機微粒子を主成分とするインク受理層と該インク受理層上にポリマー分散物を塗工してなる光沢層とを有するインクジェット記録媒体であって、前記ポリマー分散物が、
5 単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であると共に、該ポリマー分散物中のポリマー微粒子が粒子形状を保ったまま前記インク受理層上に存在して前記光沢層を形成していることを特徴とするインクジェット記録媒体。
2. 前記ポリマー分散物中のスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の平均粒子径が $100 \sim 200\text{ nm}$ である、請求の範囲第 1 項に記載されたインクジェット記録媒体。
3. 前記無機微粒子が、前記インク受理層を形成する塗工液に分散した状態で一次粒子径 $10 \sim 100\text{ nm}$ の球状コロイダルシリカが複数個凝集したコロイダルシリカである、請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載されたインクジェット記録媒体。
4. 前記光沢層側表面の 75 度鏡面光沢度が 50 % 以上である、請求の範囲第 20 1 項～第 3 項の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。
5. 前記支持体と前記インク受理層の間に、合成シリカと親水性バインダーからなるアンダー層を設けてなる、請求の範囲第 1 項～第 4 項の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。
6. 前記ポリマー分散物が、単量体成分として、前記カチオン性単量体を 2～
25 30 重量 % 含有する、請求の範囲第 1 項～第 5 項の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。
7. 支持体上に、必要に応じて微粒子合成シリカと親水性バインダーとからなるアンダー層を設けた後、該アンダー層上に平均粒子径 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の無機微粒子を主成分とするインク受理層を設け、次いで、単量体成

分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であるポリマー分散物を該インク受理層上に塗工・乾燥して光沢層を設けた後、該光沢層表面に40°C以下の常温以上でソフトカレンダー処理あるいはマシンカレンダー処理を行うことを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

5 8. 支持体上に、必要に応じて微粒子合成シリカと親水性バインダーとからなるアンダー層を設けた後、該アンダー層上に平均粒子径10nm～500nmの無機微粒子を主成分とするインク受理層を設け、次いで、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であるポリマー分散物を該インク受理層上に塗工・乾燥して光沢層を設けた後、カレンダー処理を行わないことを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

10

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲 [2004年3月31日 (31. 03. 04) 国際事務局受理：出願
当初の請求の範囲1は補正された；他の請求の範囲は変更なし。 (2頁)]

1. (補正後) 支持体上に、平均粒子径 10 nm～500 nm の無機微粒子を
5 主成分とするインク受理層と該インク受理層上にポリマー分散物を塗工し
てなる光沢層とを有するインクジェット記録媒体であつて、前記ポリマー
分散物が、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリ
ルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋
していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であると共に、
10 該ポリマー分散物中のポリマー微粒子が粒子形状を保ったまま前記インク
受理層上に存在して前記光沢層を形成し、前記インク受理層及び前記光沢
層はカチオン性界面活性剤を含有しないことを特徴とするインクジェット
記録媒体。
2. 前記ポリマー分散物中のスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の平均粒子
15 径が 100～200 nm である、請求の範囲第1項に記載されたインクジ
ェット記録媒体。
3. 前記無機微粒子が、前記インク受理層を形成する塗工液に分散した状態で
一次粒子径 10～100 nm の球状コロイダルシリカが複数個凝集したコ
ロイダルシリカである、請求の範囲第1項又は第2項に記載されたインク
20 ジェット記録媒体。
4. 前記光沢層側表面の 75 度鏡面光沢度が 50 % 以上である、請求の範囲第
1 項～第3項の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。
5. 前記支持体と前記インク受理層の間に、合成シリカと親水性バインダーか
らなるアンダー層を設けてなる、請求の範囲第1項～第4項の何れかに記
載されたインクジェット記録媒体。
- 25 6. 前記ポリマー分散物が、単量体成分として、前記カチオン性単量体を 2～
30 重量% 含有する、請求の範囲第1項～第5項の何れかに記載されたイ
ンクジェット記録媒体。
7. 支持体上に、必要に応じて微粒子合成シリカと親水性バインダーとからな
るアンダー層を設けた後、該アンダー層上に平均粒子径 10 nm～500

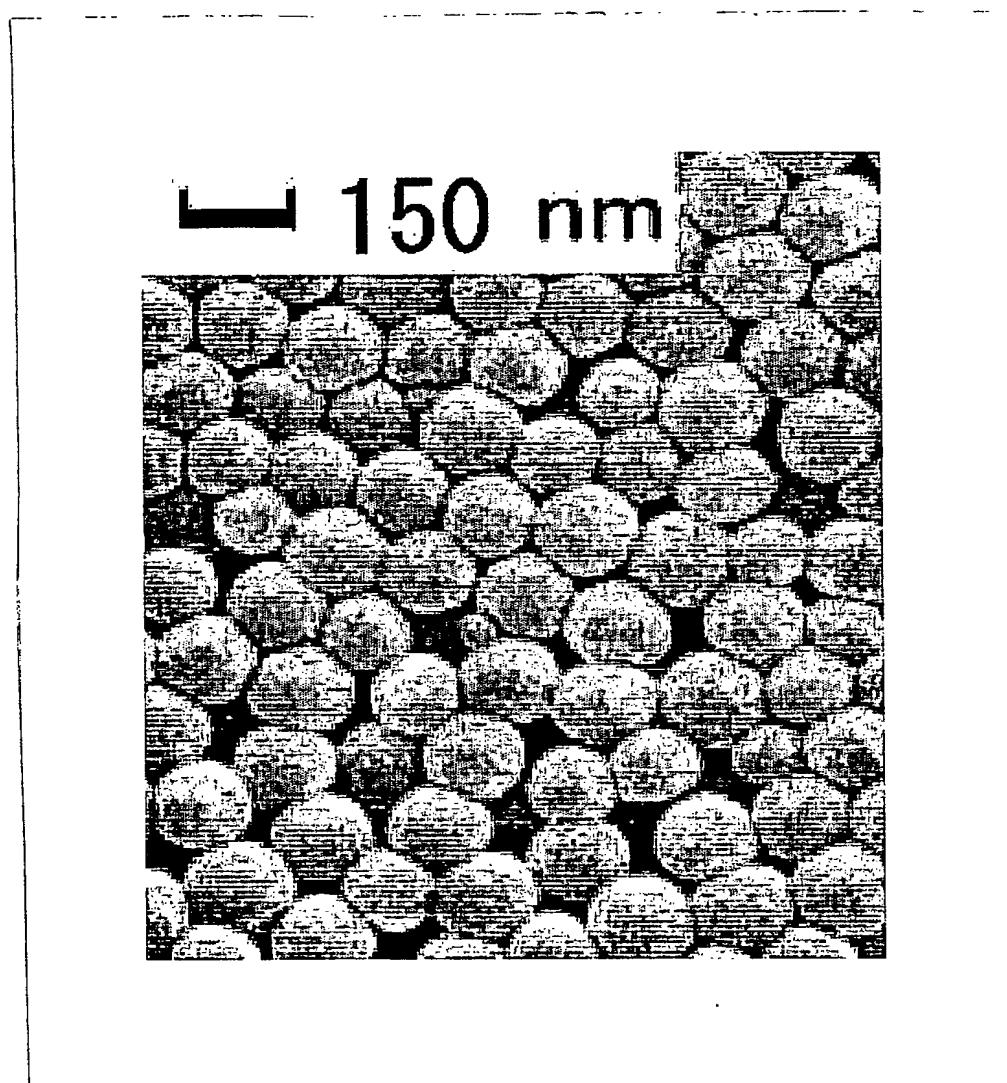
n mの無機微粒子を主成分とするインク受理層を設け、次いで、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であるポリマー分散物を該インク受理層上に塗工・乾燥して光沢層を設けた後、該光沢層表面に40°C以下で常温以上でソフトカレンダー処理あるいはマシンカレンダー処理を行うことを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

5 8. 支持体上に、必要に応じて微粒子合成シリカと親水性バインダーとからなるアンダー層を設けた後、該アンダー層上に平均粒子径10nm～500nmの無機微粒子を主成分とするインク受理層を設け、次いで、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン、及びメチルメタクリレートを共重合反応させ架橋していないスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であるポリマー分散物を該インク受理層上に塗工・乾燥して光沢層を設けた後、カレンダー処理を行わないことを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

10 15

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Rec'd PCT/PTO
10/532531 APR 2005International application No.
PCT/JP03/14354A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-335048 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 25 November, 2003 (25.11.03), Full text (Family: none)	1-4, 8
Y	JP 2002-264474 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-86905 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 March, 2002 (26.03.02), Full text (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 January, 2004 (19.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14354

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-10215 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Par. No. [0094] (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-347750 A (Oji Paper Co., Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims; Par. Nos. [0045] to [0050], [0074], [0075] (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-46340 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), Par. Nos. [0031] to [0042], [0053] (Family: none)	1-8
Y	JP 7-17125 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Full text (Family: none)	7
Y	JP 2000-43408 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full text (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-335048 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2003.11.25, 全文(ファミリーなし)	1-4, 8
Y	JP 2002-264474 A (三菱製紙株式会社) 2002.09.18, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-86905 A (三井化学株式会社) 2002.03.26, 全文(ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-10215 A (三菱製紙株式会社)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 01. 04

国際調査報告の発送日 03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 熊	2H	9121
電話番号 03-3581-1101 内線 3231		

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	2001.01.16, 【0094】 (ファミリーなし) JP 2001-347750 A(王子製紙株式会社) 2001.12.18, 特許請求の範囲, 【0045】～【0050】 , 【0074】 , 【0075】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-46340 A(王子製紙株式会社) 2002.02.12, 【0031】～【0042】 , 【0053】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 7-17125 A(三菱製紙株式会社) 1995.01.20, 全文(ファミリーなし)	7
Y	JP 2000-43408 A(三菱製紙株式会社) 2000.02.15, 全文(ファミリーなし)	7